云 南 植 物 研 究 1994; **16** (4): 431—434
Acta Botanica Yunnanica

黄花菜的挥发性成分

王 鹏 吴 玉 丁靖垲
(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

THE VOLATILE CONSTITUENTS OF HEMEROCALLIS CITRINA

WANG Peng, WU Yu, DING Jing-Kai
(*Loboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences,* Kunming 650204)

关键词 挥发性成分, 黄花菜, 苯乙腈, 异氰基甲苯
Key words Volatile constituents, *Hemerocallis citrina*, Benzyl cyanide, Isocyan omethyl benzene

黄花菜(*Hemerocallis citrina* Baroni)系百合科萱草属植物, 又名金针菜.因其花色纯黄，故名黄花菜。我国大部份地区有栽培，为色、香、味、营养俱佳的传统家常蔬菜。有文献报道[1]，其根含有多种蒽醌类化合物及有毒成分萱草根素(hemerocallin), 毒素甲、乙等[2]。药用功能为：甘、凉、有毒。利尿消肿、清热、抗菌等。未见前人对其挥发性化学成分的研究。

材料与方法

本文研究样品：鲜花，采自 6 月份本所居家庭院栽种的黄花菜；干花, 购于市售。

1.鲜花、干花净油的提取制备

(1) 取鲜花，在-10℃下以 60-90℃重蒸石油醚冷浸 3 h 后，过滤，减压回收石油醚得浸膏。浸膏加无水乙醇经冷冻处理、脱腊后得净油 A-I。

(2) 各取鲜花及干花，在常温下，用同上的方法分别制得鲜花净油 A-Ⅱ，干花净油 A-Ⅲ。

2.精油的提取

鲜花及干花，分别进行水中蒸馏，以乙醚气态萃取水蒸汽蒸馏物而得：鲜花精油 E-Ⅰ，干花精油 E-Ⅱ。

3.净油及精油的分析

所得 5 个样品，直接进行气相色谱及色谱／质谱分析。

气相色谱分析：仪器为岛津 GC-9A。SE-54 石英毛细管柱（30m × 0.25mm)；柱温 80-200℃，程序升温 5℃／min；进样温度 230℃，进样量 0.2μl；分流比 50：1；FID 检测；用 C-R3A 积分仪做面积归一化法定量。

色谱／质谱分析：仪器为 Finnigan-4510GC／MS／DS 联用仪。色谱条件同前。质谱测定条件：EI-MS；离子源温度 190℃；电子能量 70eV；发射电流量 0.25mA；倍增器电压 1500V；扫描周期 1 秒。数据处理使用 INCOS 系统。各分离组分首先通过 NIH／EPA／MSDS 计算机谱库（美国国家标准

1993-12-01 收稿

局 NBS LIBRARY 谱库）进行检索。并参考文献[3-4]以及对照本实验室用标准化合物制作的谱库对各质谱图进一步确认。

结果与讨论

1.鲜花的 2 种净油和 1 种精油，经色谱／质谱分析，定性定量地鉴定了净油 A-I 30 个化合物，净油 A-Ⅱ 23 个化合物，精油 E-Ⅰ 21 个化合物。鉴定量各占总量的 96.57%，97.71%及 97.97%。3 个油样，主要化学成分基本一致，但含量上变化较大。主要为：t-β-罗勒烯、芳樟醇、苯乙腈、吲哚、α-金合欢烯、橙花叔醇、丁酸金合欢酯、十九、二十一、二十三烷，结果详见表 1。

2.从 3 个鲜花油样中均检测到一个含量颇高的苯乙腈（氰代苄）。该化合物随提取温度由-10℃→常温→水蒸汽蒸馏的升高，含量由 2.80%→7.09%→11.10%增大。有资料[5]记载，此化合物为一香料，过去在人造橙花油，橙花香精等中用。但如今在香料行业中，该物质已经未用，在天然精油中，不太常见。此外，仅从鲜花净油 A-I 中，发现一个含量为 0.39%的异氰基甲苯。该化合物没有香料应用报导，也未见天然挥发油中报道过。

表 1 黄花菜挥发性化学成分

Table 1 The chemical constituents of volatility from *Hemerocallis citrina*

No	Compounds	Retention time(min)	A-Ⅰ* %	A-Ⅱ %	E-Ⅰ* %	E-Ⅱ %
1	2,4-二甲基庚烷 2,4-dimethyl heptane	2:49	0.08	0.04		
2	5-甲基-1-庚烯 5-methyl-1-heptene	3:08	0.03			
3	2-呋喃甲醇 2-furanmethanol	3:23				35.59
4	α-侧柏烯 α-thujene	4:11				11.85
5	α-蒎烯 α-pinene	4:16	0.04	0.01	0.15	
6	7-辛烯-4-醇 7-octen-4-ol	4:41				3.29
7	己酸 hexanoic acid	4:48				0.69
8	乙酸 2-呋喃甲醇酯 2-furanmethanyl acetate	4:56				1.09
9	癸烷 decane	5:17	0.04			
10	2,6-二甲基壬烷 2,6-dimethyl nonane	5:21	0.06			
11	柠檬烯 limonene	5:39				0.95
12	1,8-桉叶素 1,8-cineole	5:43				0.30
13	顺-β-罗勒烯 c-β-ocimene	5:51	0.13	0.17	0.26	
14	苯乙醛 phenylacetaldehyde	5:53				4.10
15	反-β-罗勒烯 t-β-ocimene	6:05	1.71	2.38	3.36	
16	顺-2-壬烯-1-醇 cis-2-nonen-1-ol	6:15				0.49
17	辛酸 octanoic acid	6:25				0.42
18	3,7-二甲基-1-辛醇 3,7-dimethyl-1-octanol	6:41	0.02	0.01	0.13	
19	苯甲酸甲酯 methyl benzoate	6:56				0,57
20	3,3-二甲基丁酸 3,3-dimethyl butanoic acid	7:02				4.54
21	3,3-二甲基壬烷 3,3-dimethyl nonane	7:09	0.01	0.01	0.07	
22	芳樟醇 linalool	7:18	4.52	7.49	9.19	
23	2-甲基-6-乙基辛烷 2-methyl-6-ethyl octane	7:28	0.06	0.07	0.07	
24	β-苯乙醇 β-phenyl ethyl alcohol	7:49	0.03	0.04		1.06
25	樟脑 camphor	8:09				0.23
26	2-壬醛 2-nonanal	8:18				2.26
27	苯乙腈 benzyl cyanide	8:27	2.8	7.09	11.10	
28	壬醇 nonanol	8:32				1.30
29	α-松油醇 α-terpineol	9:11				1.09
30	癸酸 decanoic acid	11:06				0.55

续 表 1

31	香叶醇 geraniol	11:26	0.11	0.13	0.27	
32	茴香脑 anethole	11:32				0.27
33	乙酸龙脑酯 bornyl acetate	11:36				0,20
34	异氰基甲苯 isocyanomethyl benzene	12:24	0.39			
35	4,6,8-三甲基-1-壬烯 4,6,8-trimethyl-1-nonene	12:33	0.59			
36	2-丙基庚醇 2-propyl-1-heptanol	12:48	0.18			
37	吲哚 indole	13:30	1.29	0.93	2.52	
38	香荆芥酚 carvacrol	13:47				2.23
39	2,4,5-三甲基-1-异戊基苯 2,4,5-trimethyl-1-isopentyl benzene	14:27	0.10		0.30	
40	顺-桂酸甲酯 cis-methyl cinnamate	15:27	0.08	0.03	0.12	
40	桂酸乙酯 ethyl cinnamate	16:14				0.22
41	十五烷 pentadecane	17:05				0.45
42	2,6-二特丁基对甲酚 2,6-ditertbutyl-4-methylphenol	17:32			3.09	1.18
43	3,5,5-三甲基-2(5H)-呋喃酮 3,5,5-trimethyl-2(5H)-furanone	17:39		0.53		0.29
44	α-香柠檬烯 α-bergamatene	18:45	0.23		1.23	
45	α-金合欢烯 α-farnesene	19:16	1.05	3.68	9.19	
46	橙花叔醇 nerolidol	22:40	12.52	15.41	35,46	
47	肉豆蔻酸 myristic acid	24:33				0.57
48	十八烷 octadecane	24:59				0.15
49	1-十六醇 1-hexadecanol	27:21				0.50
50	金合欢醇 farnesol	30:47	1.31	0.69	1.86	
51	棕榈酸 palmitic acid	37:52				11,96
52	邻苯二甲酸二丁酯 dibutyl phthalate	45:03	6.63	8.49	1.00	0.20
53	乙酸金合欢酯 farnesyl acetate	51:10	1.04	0.70		
54	十九烷 nonadecane	57:55	19.11	16.54		0.16
55	二十一烷 heneicosane	70:28	14.10	10.95	1.45	2.52
56	丁酸金合欢酯 farnesyl butyrate	77:05	10.46	14.67	10.39	
57	二十三烷 tricosane	90:58	11.80	7.55	6.68	
58						

* 鲜花净油 A-Ⅰ, A-Ⅱ; 鲜花精油 E-Ⅰ, 干花精油 E-Ⅱ.

3.从市售干黄花菜中提取的净油 A-Ⅲ与精油 E-Ⅱ，经分析，二者相比，化学成分基本相同，但与鲜花比较成份差异较大。干花油样的主成分为：2-呋喃甲醇、α-蒎烯、7-辛烯-4-醇、苯乙醛、3，3-二甲基丁酸、壬醛、香荆芥酚、棕榈酸、二十一烷。未发现苯乙腈及异氰基甲苯这两个化合物。

4.净油与精油的香气，经评定为：甜而清鲜，似橙花样的花香，带辛香，油香较显，微有豆香。香气浓郁，稍闷。

净油 A-Ⅰ：香气柔和，花香较显。

净油 A-Ⅱ：香气较低温的偏清。

净油 A-Ⅲ：蜜甜带鲜的花香，稍带酸气，与干黄花菜的香气相近。

精油 E-Ⅰ：香气较净油 A-Ⅰ更清、更粗。

精油 E-Ⅱ：似净油 A-Ⅲ，但花香更清甜。

参 考 文 献

〔1〕新华本草纲要(第二册). 上海: 科学技术出版社, 1991. 530—531.

〔2〕上海寄生虫病研究所. 科学通报, 1974, (2): 93.

〔3〕 Heller S R, George W A. EPI / NIH mass spectral data base, Vol. 1—2, sup. 1, USGPO, Washington, 1980.

〔4〕 Yukawa Y. Spectral altlas of terpenes and the related compounds. Inc. Tokyo, Hirokawa publishing company, 1973.

〔5〕 钮竹安编译, 屠伯范校订. 香料手册. 北京：轻工业出版社，1958.10：39.

* * * * * * * * * *

云 南 植 物 研 究 1994; **16** (4): 434—436

Acta Botanica Yunnanica

臭灵丹中的黄酮醇成分

李顺林 丁靖垲

（中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究室验室，昆明 650204）

THE FLAVONOLS FROM LAGGERA PTERODONTA

LI Shun-Lin, DING Jing-Kai

(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences,* Kunming 650204)

关键词 四棱峰属, 臭灵丹, 黄酮醇

Key words *Laggera, L. pterodonta,* Flavonols

臭灵丹[*Laggera pterodonta*(DC.) Benth]系菊科、四棱峰属植物，在云南民间作为抗菌消炎的良药，被广泛用于治疗感冒、咽喉炎、支气管炎、疟疾等。药理活性证明具有抗肿瘤活性[1]。为寻找其活性成分，我们对该植物的化学成分进行了研究。从云南芒市产臭灵丹中分离和鉴定了 4 个黄酮醇化合物, 经各种光谱数据及化学方法确定, 依次为化合物喷杜素(pendultin)(1), 5-羟基-3,4′,6,7-四甲氧基-黄酮(5-hydroxy-3,4′,6,7-tetramethoxyflavone)(2), 金腰素乙(chrysosptertin B)(3)和洋艾素(artemitin)。这 4 个化合物均系首次从该植物中得到。

化合物(1) 黄色针状结晶(丙酮), mp 214—216℃; 质谱(m / e): 344(M^+); 红外光谱(IR) 1645—1175 cm^{-1} 处的几个强而宽的吸收峰表现为特征的黄酮类化合物。^{1}H NMR 上 δ8.19 和 7.29 ppm 两组二重峰(J = 7.2Hz)表明其 B 环上为 4′位单取代, 质谱(MS) m / e = 121 的特征碎片离子峰表明 4′位为 OH 取代。^{13}CNMRδ91.38ppm 表明 8 位未被含氧基团取代, 其余和一个 OH 和三个 OCH_3 应分别在 3, 5, 6, 7 四个位置。紫外光谱的 I 带(λmax 341 nm) 加入甲醇钠后红移了 50nm, 加入醋酸钠后也红移了 50 nm, 但强度降低。这与文献报道的化合物 penduletin 的紫外和紫外反应光谱完全一致[2], 且熔点也一致。因此确定化合物(1)为 penduletin。结构为 4′-5-二羟基-3,6,7-三甲氧基黄酮。

化合物(2) 黄色细针状结晶(甲醇), mp 173—174℃; 质谱(m / e): 358(M^+); (2) 的 ^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 和(1)非常相似, 发现仅是一个 OH 换成了 OCH_3, 质谱(MS) m / e = 135 的碎片峰表明是 4′位和 OH

1993-11-20 收稿, 1994-01-15 修回